

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 971 041 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
12.01.2000 Bulletin 2000/02

(51) Int Cl.7: **C22C 19/05, C30B 11/00**

(21) Numéro de dépôt: **99401533.7**

(22) Date de dépôt: **21.06.1999**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **07.07.1998 FR 9808693**

(71) Demandeur: **ONERA (Office National d'Etudes et  
de Recherches Aéronautiques)**  
**92320 Châtillon (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Caron, Pierre**  
**91940 Les Ulis (FR)**  
• **Raffestin, Jean-Louis**  
**91940 Les Ulis (FR)**  
• **Naveos, Serge**  
**92320 Châtillon (FR)**

(74) Mandataire: **Rousset, Jean-Claude**  
**Cabinet Netter**  
**40, rue Vignon**  
**75009 Paris (FR)**

(54) **Superaliage monocristallin à base de nickel à haut solvus phase gamma prime**

(57) Le superalliage selon l'invention, adapté à la fabrication de pièces de turbomachines par solidification monocristalline, possède la composition en masse suivante:

Cr	3,5 à 7,5 %
Mo	0 à 1,5 %
Re	1,5 à 5,5 %
Ru	0 à 5,5 %
W	3,5 à 8,5 %
Al	5 à 6,5 %
Ti	0 à 2,5 %
Ta	4,5 à 9 %
Hf	0,08 à 0,12 %
Si	0,08 à 0,12 %,

le complément à 100 % étant constitué par Ni et les impuretés éventuelles.

EP 0 971 041 A1

## Description

[0001] La présente invention concerne des superalliages à base de nickel adaptés notamment à la fabrication d'aubes monocristallines fixes et mobiles de turbines à gaz, et montrant une résistance au fluage élevée à très haute température tout en conservant une bonne résistance à l'environnement des gaz de combustion. Ces alliages sont plus particulièrement adaptés à des applications dans les moteurs aéronautiques servant à la propulsion des avions et hélicoptères.

[0002] Les superalliages monocristallins à base de nickel sont les matériaux les plus performants aujourd'hui utilisés pour la fabrication des aubes fixes et mobiles de turbines des turbomachines à gaz aéronautiques. Les travaux de l'ONERA dans ce domaine ont débuté dès la fin des années 1970 et se sont traduits, entre autres, par le dépôt de divers brevets d'invention relatifs à des superalliages monocristallins destinés à différents domaines d'applications: FR 2 503 188, FR 2 555 204, FR 2 557 598, FR 2 599 757, FR 2 643 085, FR 2 686 902.

[0003] L'évolution des performances des turbines à gaz aéronautiques, traduites en termes de puissance et de rendement spécifiques et de durée de vie, nécessite de pouvoir disposer d'alliages pour aubes de turbines montrant des caractéristiques mécaniques à haute température (650 à 1150°C) et une résistance à la corrosion et à l'oxydation à chaud sans cesse améliorées. Des conditions de fonctionnement extrêmes peuvent en effet amener le métal à des températures supérieures à 1100°C. Afin d'optimiser la résistance à la corrosion à chaud et à l'oxydation à chaud, les aubes monocristallines en superalliage sont par ailleurs généralement revêtues d'un dépôt protecteur du type aluminure de nickel ou alliage MCrAlY. Afin de pallier à la fissuration et à la rupture éventuelle de ces couches protectrices sous l'effet des cyclages thermiques, qui pénaliseraient la durée de vie des pièces, les superalliages doivent cependant montrer une résistance intrinsèque importante à la corrosion et à l'oxydation.

[0004] Dans les aubes polycristallines coulées par des procédés de fonderie conventionnels, une grande partie de la déformation à chaud en cours de service se produit au niveau des joints de grains ce qui limite la durée de vie des pièces. Le développement du procédé de solidification monocristalline a permis, en éliminant les joints de grains, d'augmenter de manière spectaculaire les performances des superalliages à base de nickel. De plus le procédé permet de sélectionner l'orientation préférentielle de croissance de la pièce monocristalline et donc de choisir une orientation <001>, optimale vis-à-vis de la résistance au fluage et à la fatigue thermique qui sont les deux modes de sollicitation causant les plus grands dommages aux aubes de turbines.

[0005] Les améliorations successives des performances mécaniques, en particulier en fluage, de ces superalliages pour aubes monocristallines ont été rendues possibles par des optimisations de leurs compositions chimiques. En effet, outre le nickel qui est le constituant majeur de ces alliages, divers éléments d'addition apportent leurs contributions spécifiques aux propriétés de ceux-ci. Les rôles de ces éléments seront détaillés par la suite. Dans les superalliages monocristallins couverts par les brevets précités, les éléments d'addition majeurs (concentrations pondérales à hauteur de quelques pour-cents) ont généralement été choisis dans la liste suivante: chrome (Cr), cobalt (Co), molybdène (Mo), tungstène (W), aluminium (Al), titane (Ti), tantale (Ta), niobium (Nb). Les éléments Cr, Co, Mo et une partie du W participent principalement au durcissement de la matrice austénitique (phase  $\gamma$ ) où ils entrent en solution. Les éléments Al, Ti, Ta et Nb favorisent la précipitation dans la matrice  $\gamma$  de particules durcissantes d'une seconde phase du type  $Ni_3(Al, Ti, Ta, Nb)$  (phase  $\gamma'$ ). Des éléments mineurs (concentrations pondérales inférieures à 0,5%) tels que le silicium (Si), le hafnium (Hf), peuvent également être ajoutés afin d'optimiser la résistance à l'environnement tel que démontré dans FR 2 686 902.

[0006] Depuis le début des années 1980, un grand nombre de brevets consacrés à de nouvelles compositions chimiques de superalliages pour aubes monocristallines ont été déposés dans le monde. Les évolutions les plus récentes ont consisté en particulier à incorporer dans ces alliages les éléments réfractaires rhénium (Re) et ruthénium (Ru). Ces additions visent surtout à améliorer la résistance au fluage à haute température des superalliages monocristallins tout en conservant une microstructure stable à haute température vis-à-vis de la formation de particules de phases intermétalliques qui sont susceptibles d'entraîner des pertes de propriétés de ces alliages.

[0007] Divers brevets protègent ainsi des domaines de compositions de superalliages monocristallins contenant des additions de l'un et/ou l'autre des éléments Re et de Ru, notamment US 4 719 080 (United Technologies Corporation), US 4 935 072 (Allied-Signal Inc), US 5 151 249 (General Electric) US 5 270 123 (General Electric) et US 5 482 789 (General Electric). Toutefois, les informations disponibles quant aux propriétés de ces alliages sont très limitées, et ne permettent pas de juger de l'intérêt industriel de ces additions.

[0008] En France aujourd'hui les superalliages monocristallins utilisés sont dits de "première génération", comme par exemple les nuances AM1 et MC2 couvertes toutes deux par le brevet FR 2 557 598 et l'alliage AM3 protégé par le brevet FR 2 599 757. Parmi ceux-ci, l'alliage MC2 est considéré comme l'alliage le plus performant en ce qui concerne la résistance au fluage jusqu'à 1100°C. Les besoins futurs des motoristes nécessitent cependant de pouvoir disposer d'alliages pour aubes plus performants que ces alliages de première génération. Il est en particulier nécessaire d'augmenter les températures maximales admissibles par les alliages constituant les aubes de turbines.

[0009] Le but de l'invention est donc de proposer une nouvelle famille de superalliages monocristallins à base de

nickel montrant une résistance au fluage améliorée, en particulier aux températures supérieures à 1100°C, mais également à des températures moins élevées intéressant diverses parties des aubes, par rapport à celles des alliages exploités industriellement.

[0010] À cet effet, on a cherché à introduire de nouveaux éléments d'addition, sans pénaliser d'autres caractéristiques essentielles au bon comportement des alliages, telles que la masse volumique, la résistance à la corrosion et à l'oxydation à chaud et la stabilité microstructurale.

[0011] L'analyse de l'état de la technique ainsi que les résultats des travaux menés par l'inventeur ont rapidement montré que seul des alliages contenant des additions de rhénium pouvaient permettre de dépasser la résistance au fluage de l'alliage MC2 au delà de 1100°C. Pour contrebalancer certains effets néfastes du rhénium (masse volumique excessive, instabilité microstructurale), il semble par ailleurs avantageux d'incorporer du ruthénium.

[0012] L'invention vise un superalliage à base de nickel adapté à la fabrication de pièces de turbomachines par solidification monocristalline, caractérisé en ce que sa composition en masse est la suivante:

Cr	3,5 à 7,5 %
Mo	0 à 1,5 %
Re	1,5 à 5,5 %
Ru	0 à 5,5 %
W	3,5 à 8,5 %
Al	5 à 6,5 %
Ti	0 à 2,5 %
Ta	4,5 à 9 %
Hf	0,08 à 0,12 %
Si	0,08 à 0,12 %,.

le complément à 100 % étant constitué par Ni et les impuretés éventuelles.

[0013] Plus particulièrement, l'invention propose un tel superalliage ayant la composition en masse suivante:

Cr	3,5 à 5,5 %
Mo	0 à 1,5 %
Re	4,5 à 5,5 %
Ru	2,5 à 5,5 %
W	4,5 à 6,5 %
Al	5 à 6,5 %
Ti	0 à 1,5 %
Ta	5 à 6,2 %
Hf	0,08 à 0,12 %
Si	0,08 à 0,12 %,.

le complément à 100 % étant constitué par Ni et les impuretés éventuelles.

[0014] Plus particulièrement encore, la composition en masse du superalliage est la suivante:

Cr	3,5 à 5,5 %
Mo	0 à 1,5 %
Re	3,5 à 4,5 %
Ru	3,5 à 5,5 %
W	4,5 à 6,5 %
Al	5,5 à 6,5 %
Ti	0 à 1 %
Ta	4,5 à 5,5 %
Hf	0,08 à 0,12 %
Si	0,08 à 0,12 %,.

le complément à 100 % étant constitué par Ni et les impuretés éventuelles.

[0015] Trois compositions spécifiques de superalliages selon l'invention sont données ci-après:

Cr	3,5 à 4,5 %	4,5 à 5,5 %	3,5 à 4,5 %
Mo	0,5 à 1,5 %		0,5 à 1,5 %
Re	3,5 à 4,5 %	3,5 à 4,5 %	4,5 à 5,5 %
Ru	3,5 à 4,5 %	4,5 à 5,5 %	2,5 à 3,5 %
W	4,5 à 5,5 %	5,5 à 6,5 %	5,5 à 6,5 %
Al	5,5 à 6,5 %	5,5 à 6,5 %	4,8 à 5,8 %
Ti	0 à 1 %	0 à 1 %	0,5 à 1,5 %
Ta	4,5 à 5,5 %	4,5 à 5,5 %	5,7 à 6,7 %
Hf	0,08 à 0,12 %	0,08 à 0,12 %	0,08 à 0,12 %
Si	0,08 à 0,12 %	0,08 à 0,12 %	0,08 à 0,12 %

le complément à 100 % étant constitué par Ni et les impuretés éventuelles.

**[0016]** Les alliages selon l'invention, élaborés sous la forme de monocristaux d'orientation <001>, présentent les propriétés suivantes:

- une masse volumique inférieure dans tous les cas à  $9 \text{ g.cm}^{-3}$ , et au mieux à  $8,8 \text{ g.cm}^{-3}$ , permettant de minimiser la masse des aubes monocristallines et par conséquent de limiter la contrainte centrifuge agissant sur ces aubes et sur le disque de turbine sur lequel elles sont fixées;
- une aptitude à l'homogénéisation par remise en solution totale des particules de phase  $\gamma'$ ,  $\gamma$  compris les phases eutectiques  $\gamma/\gamma'$ ;
- une température élevée de mise en solution de la phase durcissante  $\gamma'$ , dans tous les cas supérieure à celle des alliages antérieurs ne contenant ni rhénium, ni ruthénium;
- l'absence de phases intermétalliques fragiles pouvant précipiter au cours de maintiens à haute température et susceptibles d'entraîner une réduction de la résistance au fluage et une fragilisation des alliages;
- une tenue à la corrosion cyclique à chaud et à l'oxydation cyclique à chaud supérieure à celle des alliages antérieurs ne contenant ni rhénium ni ruthénium.

**[0017]** L'obtention simultanée de l'ensemble de ces caractéristiques permet d'optimiser la résistance au fluage à très haute température et la tenue à l'environnement des aubes monocristallines et donc d'augmenter leur durée de vie ainsi que les performances des turbines à gaz.

**[0018]** L'invention fournit ainsi une combinaison unique de caractéristiques des alliages, que l'état de la technique ne permettait pas de prévoir.

**[0019]** Les alliages de l'invention sont destinés à la fabrication de pièces monocristallines, c'est-à-dire constituées d'un seul grain métallurgique. Cette structure particulière est obtenue à l'aide d'un procédé de solidification dirigée dans un gradient thermique en utilisant un dispositif de sélection de grain ou un germe monocristallin en début de solidification.

**[0020]** Après solidification les superalliages sont essentiellement constitués de deux phases: la matrice austénitique  $\gamma$  est une solution solide à base de nickel dans laquelle des particules de phase  $\gamma'$ , composé intermétallique dont la composition est basée sur  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , précipitent au cours du refroidissement à l'état solide. Les éléments d'addition se répartissent dans les deux phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  mais montrent généralement une affinité particulière pour l'une ou l'autre de ces deux phases. Ainsi le chrome, le molybdène, le rhénium et le ruthénium se répartissent préférentiellement dans la matrice  $\gamma$  alors que l'aluminium, le titane et le tantale vont préférentiellement dans la phase  $\gamma'$ .

**[0021]** Dans les alliages bruts de solidification monocristalline, la répartition des particules de phase durcissante  $\gamma'$  est très hétérogène dans le volume du monocristal du fait de ségrégations chimiques résultant des conditions de solidification propres au procédé. La microstructure est dite dendritique. Les précipités sont très fins dans le coeur des dendrites qui se solidifie en premier au cours du refroidissement de l'alliage et deviennent plus gros dans les régions se solidifiant ensuite à partir du centre de la dendrite. De plus, en fin de solidification, des phases eutectiques constituées de particules massives de phase  $\gamma'$  contenant des lamelles de phase  $\gamma$  se solidifient dans les régions séparant les dendrites.

**[0022]** L'expérience a cependant montré que la résistance au fluage des superalliages à base de nickel était optimisée lorsque la distribution des particules de phase  $\gamma'$  était homogène dans tout le volume de l'alliage avec des tailles de précipités inférieures à 1 micromètre, la taille optimale des précipités dépendant de la composition de l'alliage. La phase  $\gamma$  contenue dans les phases eutectiques ne contribue pas, en particulier, au durcissement des alliages et le potentiel de résistance au fluage des alliages n'est donc pas totalement exploité dans l'état brut de solidification. Ces blocs massifs de phase eutectique  $\gamma/\gamma'$  sont par ailleurs des sites préférentiels d'amorçage de fissures lors des solli-

tations cycliques résultant de phénomènes de fatigue thermique dus au cycles de démarrage et arrêt des turbines à gaz.

**[0023]** Les compositions des alliages de l'invention ont été choisies de manière à pouvoir obtenir des microstructures biphasées  $\gamma/\gamma'$ , constituées d'une précipitation homogène de particules  $\gamma'$  dans une matrice  $\gamma$  à l'issue des étapes de solidification monocristalline et de traitements thermiques détaillées par la suite. Afin d'atteindre cette microstructure optimisée, il est nécessaire dans un premier temps d'appliquer un traitement thermique destiné à dissoudre les précipités de phase  $\gamma'$  contenus dans les dendrites et d'éliminer les phases eutectiques solidifiées entre les dendrites. La dissolution des précipités  $\gamma'$  est réalisée lorsque la température du traitement thermique atteint la température de solvus  $\gamma'$  (température de mise en solution des précipités de phase  $\gamma'$ ) caractéristique de la composition chimique de l'alliage. En pratique la valeur du solvus  $\gamma'$  varie périodiquement dans l'alliage brut de solidification monocristalline en relation avec la chimie locale de l'alliage. Ainsi le solvus  $\gamma'$  augmente du coeur de la dendrite vers les régions interdendritiques du fait des ségrégations chimiques, jusqu'à atteindre la température de début de fusion de la phase  $\gamma'$  eutectique qui est le dernier solide formé au cours du refroidissement de l'alliage depuis l'état liquide. Cette température de début de fusion de l'eutectique est en pratique assimilée à la température de solidus (température de début de fusion) de l'alliage. La température du traitement d'homogénéisation doit donc rester en deçà de la température de solidus.

**[0024]** Pratiquement la dissolution complète des précipités  $\gamma'$  et des eutectiques  $\gamma/\gamma'$  a pu être obtenue dans les alliages de l'invention grâce à l'application de séquences de traitements thermiques incluant une homogénéisation préalable des structures dendritiques. Cette séquence de traitements thermiques comporte un premier traitement de pré-homogénéisation de 3 heures à une température comprise entre 1300 et 1310°C, puis une augmentation progressive de 30°C à la vitesse de 3°C.h<sup>-1</sup>, avant un nouveau palier de 3 heures à une température comprise entre 1330 et 1340°C, le refroidissement final devant être effectué à une vitesse telle que la taille finale des précipités de phase  $\gamma'$  soit inférieure à 300 nm. La totalité des phase eutectiques  $\gamma/\gamma'$  est ainsi éliminée. Ce résultat a pu être obtenu pour tous les alliages de l'invention. La séquence de traitements thermiques qui vient d'être décrite est un exemple permettant d'obtenir le résultat escompté. Ceci n'exclut pas la possibilité d'obtenir un résultat semblable en utilisant une autre séquence de traitements thermiques, le résultat du traitement étant plus important que la manière d'y parvenir. L'important est d'avoir démontré la possibilité d'obtenir un tel résultat dans le cas des alliages de l'invention.

**[0025]** Les alliages de l'invention ont été testés après avoir été soumis à une séquence de traitements d'homogénéisation et de mise en solution de la phase  $\gamma'$  telle que décrite plus haut, puis à deux traitements thermiques de revenu permettant de fixer la taille et la fraction volumique des précipités de phase  $\gamma'$ . Un premier revenu consiste en un traitement de 4 à 16 heures à une température comprise entre 1050 et 1150°C permettant de fixer la taille des précipités de phase  $\gamma'$  entre 300 et 500 nm. Un second traitement de revenu consiste en un traitement de 15 à 25 heures à une température comprise entre 850 et 870°C permettant d'optimiser la fraction de phase  $\gamma'$  précipitée. Ces traitements de revenus sont compatibles avec les traitements de diffusion des revêtements protecteurs et les traitements de brasage généralement appliqués aux aubes monocristallines de turbines lors de leur fabrication. L'examen micrographique montre que les précipités de phase  $\gamma'$  sont de forme grossièrement cubique et représentent une fraction volumique d'au moins 70% dans l'alliage. Ils sont contenus dans la matrice  $\gamma$  qui apparaît sous la forme de fins couloirs entre ces précipités.

**[0026]** La résistance au fluage à haute température est d'autant plus grande que la fraction volumique de la phase durcissante  $\gamma'$  précipitée dans l'alliage est élevée. A la température ambiante, les alliages de l'invention contiennent une fraction volumique voisine de 70%. Lorsque la température augmente depuis la température ambiante, la phase  $\gamma'$  se dissout progressivement dans la matrice  $\gamma$ , lentement jusqu'à environ 1000°C, puis plus rapidement au-delà de 1000°C. Lorsque la température de solvus  $\gamma'$  est dépassée, les précipités  $\gamma'$  sont alors totalement dissous. La réduction de la fraction volumique de la phase  $\gamma'$  lorsque la température augmente est l'une des causes de la diminution de la résistance au fluage des superalliages.

**[0027]** Un des apports majeurs de l'invention est d'augmenter de manière sensible la température de solvus  $\gamma'$  afin de conserver une fraction volumique élevée de phase  $\gamma'$  aux températures supérieures à 1100°C et donc d'obtenir une résistance très élevée en fluage à ces températures. L'invention concerne donc des alliages dits à "haut solvus  $\gamma'$ " montrant une résistance au fluage très élevée au delà de 1100°C. L'expérience acquise par l'inventeur dans le domaine a montré que les augmentations des concentrations en Al, Ti, Ta, Mo et W entraînaient un accroissement du solvus  $\gamma'$ . Par contre les additions des éléments Cr et Co conduisaient à une diminution de la température du solvus  $\gamma'$ . En ce qui concerne le rhénium et le ruthénium, les travaux antérieurs n'ont pas conclu explicitement quant à leur rôle spécifique sur la température de solvus  $\gamma'$ .

**[0028]** Les accroissements des concentrations en éléments augmentant le solvus  $\gamma'$  peuvent cependant conduire à des effets pouvant nuire aux propriétés des alliages. Ainsi des concentrations trop élevées en éléments Al, Ti et Ta conduisent à la formation d'une quantité excessive de phases eutectiques  $\gamma/\gamma'$  lors de la solidification des alliages; ces phases ne peuvent plus alors être totalement éliminées par des traitements thermiques ultérieurs, ce qui nuit à l'homogénéité de l'alliage et par conséquent à sa résistance au fluage. De plus la concentration en Ta doit être limitée car cet élément a une masse atomique élevée et pénalise les alliages du point de vue de la densité.

**[0029]** Les éléments Mo et W ont également un effet bénéfique sur le solvus  $\gamma'$  mais ces éléments sont lourds, en

particulier W, et leur teneur doit être contrôlée pour ne pas augmenter exagérément la densité des alliages.

[0030] Par ailleurs, la solubilité de ces éléments dans la matrice  $\gamma$  est limitée, au même titre que celle du rhénium et à un moindre niveau celles du cobalt et du chrome, ce qui peut conduire à la précipitation de phases intermétalliques fragiles du type  $\sigma$ ,  $\mu$ , P ou phase de Laves. La présence de ces phases dénommées topologiquement compactes (en anglais T.C.P.: topologically close-packed) peut entraîner une perte de propriétés mécaniques dans les superalliages où elles précipitent. L'obtention d'alliages non susceptibles de former ces phases intermétalliques fragiles est un des arguments principaux des brevets antérieurs sur les superalliages monocristallins.

[0031] La diminution des concentrations en éléments Cr et Co entraîne une réduction de la température du solvus  $\gamma'$ . Ainsi une des idées majeures de l'invention est de s'abstenir de toute addition de Co dont le rôle sur la résistance au fluage des superalliages est faible comparé à celui des autres éléments d'addition. Par contre, le chrome a été maintenu car sa présence est indispensable au maintien d'une bonne tenue à la corrosion à chaud.

[0032] Les exemples de l'invention détaillés par la suite montrent que l'objectif d'obtenir des alliages à haut solvus a été atteint grâce à un choix judicieux des compositions chimiques tenant compte des considérations qui viennent d'être exposées.

[0033] Outre l'optimisation de la fraction volumique et de la température de solvus de la phase  $\gamma'$ , l'amélioration de la résistance au fluage des superalliages monocristallins peut être obtenue par l'augmentation des concentrations en éléments réfractaires Mo, W, Re et Ta qui jouent un rôle important dans le durcissement en solution solide des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ . Ces éléments lourds ralentissent par ailleurs l'ensemble des mécanismes élémentaires qui sont contrôlés par la diffusion des atomes, ce qui a des conséquences bénéfiques sur la résistance au fluage des alliages. L'addition de rhénium, en particulier, limite le grossissement des particules de phase  $\gamma'$  au cours des maintiens à haute température, phénomène qui participe à la dégradation au cours du temps des propriétés mécaniques des superalliages. D'autre part l'accroissement des concentrations en éléments réfractaires ralentit le mouvement thermiquement activé des dislocations qui propagent la déformation dans les superalliages, ce qui a pour effet de réduire la vitesse de fluage.

[0034] Les concentrations en éléments réfractaires doivent être cependant soigneusement équilibrées de manière à ne pas augmenter de manière excessive la densité des alliages.

[0035] Les éléments W et Mo présents à des teneurs trop élevées sont néfastes vis-à-vis de la tenue à l'oxydation et à la corrosion des superalliages monocristallins alors que la présence de rhénium ne pénalise pas la tenue à l'environnement de ces alliages.

[0036] De plus, l'élément réfractaire Ru, dans le cadre de l'invention, présente l'intérêt d'avoir une masse volumique deux fois plus faible que celle du rhénium. Des travaux de l'inventeur dans ce domaine montrent que le Ru favorise moins que le rhénium la précipitation des phases intermétalliques fragiles.

[0037] Les alliages selon l'invention comportent également des additions simultanées de silicium et de hafnium. De telles additions permettent d'optimiser la tenue à l'oxydation à chaud des alliages en améliorant l'adhérence de la couche protectrice d'alumine formée à haute température.

[0038] Des alliages selon l'invention ont été élaborés, solidifiés sous la forme de monocristaux d'orientation cristallographique  $\langle 001 \rangle$  et testés. Cette orientation cristallographique est celle retenue de manière habituelle pour la solidification dirigée des aubes monocristallines de turbines. Elle confère à ces pièces une combinaison optimale de résistance au fluage et de résistance à la fatigue thermique et à la fatigue mécanique.

[0039] À titre d'exemple, les compositions chimiques nominales (% en poids) de quelques alliages de l'invention sont rassemblées dans le tableau I, conjointement à celle de l'alliage de référence MC2 décrit dans FR 2 557 598. Cet alliage sert de référence car il est, à la connaissance de l'inventeur, le plus performant en fluage parmi les alliages ne contenant ni rhénium ni ruthénium.

Tableau I

Alliage	Ni	Co	Cr	Mo	W	Re	Ru	Al	Ti	Ta	Si	Hf
MC2	Base	5	8	2	8	-	-	5	1,5	6	-	-
MC820	Base	-	5	1	8	2	-	5,5	1	6	0,1	0,1
MC533	Base	-	7	-	5	3	3	6	-	6	0,1	0,1
MC440	Base	-	5	1	4	4	-	5,5	-	9	0,1	0,1
MC722	Base	-	4,5	1	7	2,5	2,5	5,8	-	6	0,1	0,1
MC623	Base	-	6	1	6	2	3	5,7	0,5	5,5	0,1	0,1
MC622	Base	-	5,5	1	6	2,5	2	5,9	0,5	5	0,1	0,1
MC544	Base	-	4	1	5	4	4	6	0,5	5	0,1	0,1

Tableau I (suite)

Alliage	Ni	Co	Cr	Mo	W	Re	Ru	Al	Ti	Ta	Si	Hf
MC645	Base	-	5	-	6	4	5	6	0,5	5	0,1	0,1
MC653	Base	-	4	1	6	5	3	5,3	1	6,2	0,1	0,1

[0040] Les valeurs des masses volumiques de ces alliages ont été mesurées et sont reportées dans le tableau II. Ces valeurs sont dans tous les cas inférieures à 8,95, et pour la plupart inférieures à 8,8. Elles satisfont donc à l'objectif fixé.

Tableau II

Alliage	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	T <sub>solvus γ</sub> (°C)
MC2	8,62	1266
MC820	8,78	1300
MC533	8,64	1292
MC440	8,85	1304
MC722	8,82	1300
MC623	8,71	1294
MC622	8,68	1298
MC544	8,75	1292
MC645	8,75	1320
MC653	8,93	1308

[0041] Dans l'état brut de solidification monocristalline, Ces alliages montrent des fractions d'eutectique γ/γ' variables mais l'application de traitements d'homogénéisation tels que ceux décrits auparavant permettent de remettre totalement en solution les précipités de phase γ' et d'éliminer les phases eutectiques γ/γ' sans provoquer de fusion locale des alliages.

[0042] Les températures de solvus γ ont été mesurées par analyse thermique dilatométrique sur des échantillons d'alliages préalablement homogénéisés. Les valeurs du solvus γ ont été reportées dans le tableau II. La valeur du solvus γ de l'alliage MC2 mesurée dans des conditions similaires est également reportée pour comparaison dans le tableau II. Les températures de solvus γ des alliages de l'invention sont toujours supérieures à celle de l'alliage de référence MC2, les écarts variant entre 26 et 54°C selon les alliages.

[0043] Des essais de fluage en traction ont été réalisés sur des éprouvettes usinées dans des barreaux monocristallins d'orientation <001> de divers alliages de l'invention. Les barreaux ont été au préalable homogénéisés puis revenus selon les procédures décrites auparavant. Les valeurs des temps à rupture pour des conditions différentes de fluage et pour divers alliages de l'invention sont comparées dans le tableau III aux valeurs obtenues dans les mêmes conditions sur l'alliage monocristallin de référence MC2.

Tableau III

Alliage	Conditions de fluage / Durées de vie en heures				
	T = 760°C σ = 840 MPa	T = 950°C σ = 300 MPa	T = 1050°C σ = 150 MPa	T = 1100°C σ = 130 MPa	T = 1150°C σ = 100 MPa
MC2	369	198	485	156	5,6
MC820	386	205	439	168	105
MC533	561	298	401	151	52
MC440	154	162	198	102	52
MC722	118	274	248	87	109
MC623	455	222	289	126	62

Tableau III (suite)

Alliage	Conditions de fluage / Durées de vie en heures				
	T = 760°C $\sigma = 840$ MPa	T = 950°C $\sigma = 300$ MPa	T = 1050°C $\sigma = 150$ MPa	T = 1100°C $\sigma = 130$ MPa	T = 1150°C $\sigma = 100$ MPa
MC622	175	232	257	129	117
MC544	162	458	486	199	151
MC645	2105	404	499	171	185
MC653	1153	456	726	216	194

[0044] Tous les alliages des exemples montrent une durée de vie en fluage à 1150°C très supérieure à celle de l'alliage de référence MC2. Le rapport entre les durées de vie varie entre 9 et 33 environ. Ce résultat est conforme au principal objectif fixé. Le gain de durée de vie à cette température est spectaculaire et est attribué, au moins en partie, à l'augmentation significative de la température de solvus  $\gamma'$  dans les alliages de l'invention par rapport à l'alliage de référence MC2.

[0045] Pour les autres conditions d'essai, les alliages de l'invention montrent des durées de vie variables qui peuvent être supérieures à celles de l'alliage de référence MC2 selon l'alliage et la température considérés. Des résultats remarquables sont obtenus en particulier à 950°C et à 760°C dans le cas de certains alliages de l'invention.

[0046] Les alliages les plus performants sont les alliages MC544, MC645 et MC653. Ils montrent des durées de vie en fluage au moins égales et généralement supérieures à celle de l'alliage MC2 dans tout l'intervalle de température considéré, excepté l'alliage MC544 à 760°C. Les gains de durée de vie les plus importants sont obtenus à 950 et 1150°C.

[0047] Des essais d'oxydation cyclique à 1100°C ont été conduits dans l'air sur des échantillons de superalliages de l'invention homogénéisés et revenus selon les procédures décrites auparavant. Chaque cycle d'essai comprend un maintien d'une heure à 1100°C suivi d'un refroidissement à la température ambiante. Les comportements en oxydation cyclique des différents alliages sont illustrés dans les graphiques des figures 1a et 1b où sont reportées les variations de masse spécifique (perte de masse par unité de surface) des échantillons en fonction du nombre de cycles d'oxydation d'une heure. Des essais ont été conduits dans les mêmes conditions sur l'alliage de référence MC2. La résistance en oxydation d'un superalliage est d'autant meilleure que sa variation de masse spécifique est faible. Tous les alliages de l'invention montrent ainsi une résistance à l'oxydation cyclique supérieure à celle de l'alliage de référence MC2.

[0048] Des essais de corrosion cyclique ont été menés à 850°C sur des échantillons d'alliages de l'invention et de l'alliage de référence MC2. Les échantillons ont été préalablement homogénéisés et revenus selon les procédures décrites auparavant. Chaque cycle comprend un maintien d'une heure à 850°C suivi d'un refroidissement à la température ambiante. Les échantillons sont contaminés avec  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) toutes les 50 heures. Les variations de la masse spécifique des échantillons d'alliage sont portées en fonction du nombre de cycles dans les graphiques des figures 2a et 2b. Le comportement en corrosion est considéré comme satisfaisant lorsque la masse de l'échantillon varie peu: c'est la période d'incubation. Un stade de corrosion accéléré intervient à la suite du stade d'incubation. Cette corrosion accélérée se traduit le plus souvent par une rapide prise de masse correspondant à la formation de produits de corrosion. Les graphiques montrent un comportement médiocre pour l'alliage de référence MC2 pour lequel le stade de corrosion accéléré intervient rapidement. Les alliages de l'invention montrent des stades d'incubation de durées variables, mais dans tous les cas plus longs que celui caractérisant l'alliage de référence MC2, ce qui démontre une meilleure résistance à la corrosion cyclique.

[0049] Les microstructures des alliages de l'invention ont été contrôlées au terme de traitements de vieillissement isothermes de 200 heures à 1050°C et à l'issue des essais de fluage menés à rupture à 760, 950, 1050, 1100 et 1150°C afin de contrôler leur stabilité microstructurale vis-à-vis de la précipitation de phase intermétalliques indésirables du type  $\sigma$ ,  $\mu$  ou phase de Laves. Seul l'alliage MC820 montre des particules aiguillées de phase riche en rhénium au terme du traitement de vieillissement de 200 heures à 1050°C ainsi qu'au terme des essais de fluage à rupture à 1050 et 1100°C. Ces particules sont localisées dans les coeurs de dendrites, là où le rhénium se sépare préférentiellement au cours du processus de solidification dirigée. Tous les autres alliages de l'invention cités dans le tableau I sont exempts de particules de phases indésirables riches en rhénium au terme des traitements de vieillissement et essais de fluage.



**Revendications**

1. Superaliage à base de nickel adapté à la fabrication de pièces de turbomachines par solidification monocristalline, caractérisé en ce que sa composition en masse est la suivante:

Cr	3,5 à 7,5 %
Mo	0 à 1,5 %
Re	1,5 à 5,5 %
Ru	0 à 5,5 %
W	3,5 à 8,5 %
Al	5 à 6,5 %
Ti	0 à 2,5 %
Ta	4,5 à 9 %
Hf	0,08 à 0,12 %
Si	0,08 à 0,12 %,.

le complément à 100 % étant constitué par Ni et les impuretés éventuelles.

2. Superaliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa composition en masse est la suivante:

Cr	3,5 à 5,5 %
Mo	0 à 1,5 %
Re	4,5 à 5,5 %
Ru	2,5 à 5,5 %
W	4,5 à 6,5 %
Al	5 à 6,5 %
Ti	0 à 1,5 %
Ta	5 à 6,2 %
Hf	0,08 à 0,12 %
Si	0,08 à 0,12 %,.

le complément à 100 % étant constitué par Ni et les impuretés éventuelles.

3. Superaliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa composition en masse est la suivante:

Cr	3,5 à 5,5 %
Mo	0 à 1,5 %
Re	3,5 à 4,5 %
Ru	3,5 à 5,5 %
W	4,5 à 6,5 %
Al	5,5 à 6,5 %
Ti	0 à 1 %
Ta	4,5 à 5,5 %
Hf	0,08 à 0,12 %
Si	0,08 à 0,12 %,.

le complément à 100 % étant constitué par Ni et les impuretés éventuelles.

4. Superaliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa composition en masse est la suivante:

Cr	3,5 à 4,5 %
Mo	0,5 à 1,5 %
Re	3,5 à 4,5 %

(suite)

Ru	3,5 à 4,5 %
W	4,5 à 5,5 %
Al	5,5 à 6,5 %
Ti	0 à 1 %
Ta	4,5 à 5,5 %
Hf	0,08 à 0,12 %
Si	0,08 à 0,12 %,

le complément à 100 % étant constitué par Ni et les impuretés éventuelles.

5. Superalliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa composition en masse est la suivante:

Cr	4,5 à 5,5 %
Re	3,5 à 4,5 %
Ru	4,5 à 5,5 %
W	5,5 à 6,5 %
Al	5,5 à 6,5 %
Ti	0 à 1 %
Ta	4,5 à 5,5 %
Hf	0,08 à 0,12 %
Si	0,08 à 0,12 %,

le complément à 100 % étant constitué par Ni et les impuretés éventuelles.

6. Superalliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa composition en masse est la suivante:

Cr	3,5 à 4,5 %
Mo	0,5 à 1,5 %
Re	4,5 à 5,5 %
Ru	2,5 à 3,5 %
W	5,5 à 6,5 %
Al	4,8 à 5,8 %
Ti	0,5 à 1,5 %
Ta	5,7 à 6,7 %
Hf	0,08 à 0,12 %
Si	0,08 à 0,12 %,

le complément à 100 % étant constitué par Ni et les impuretés éventuelles.

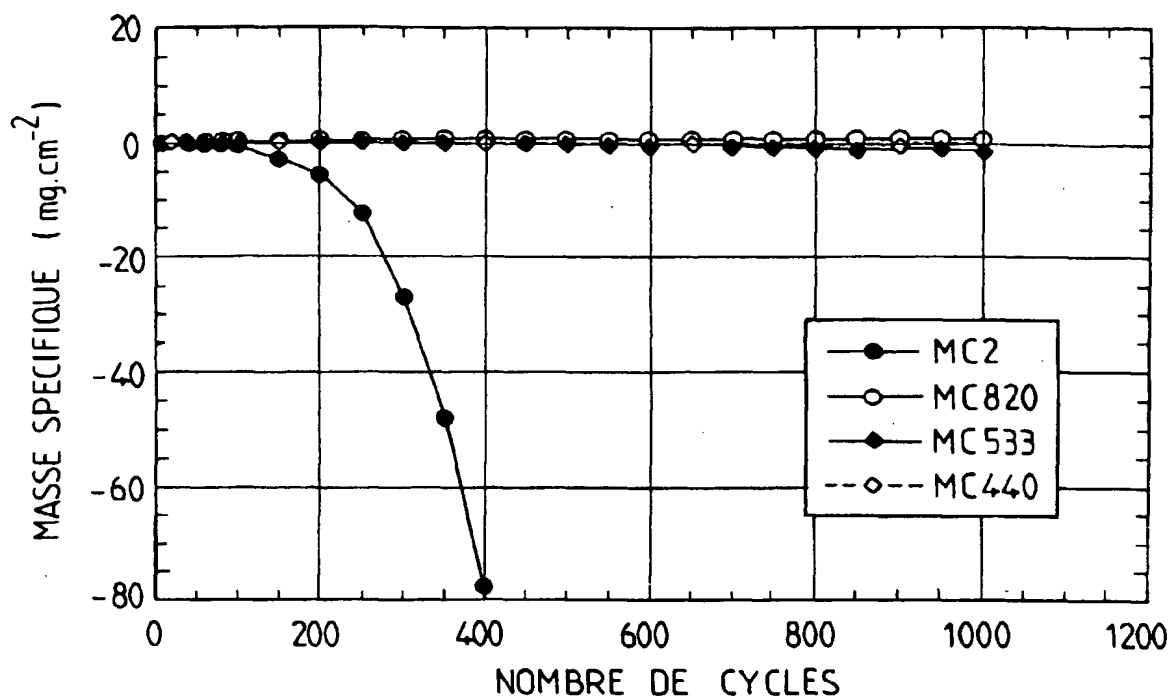


FIG. 1a

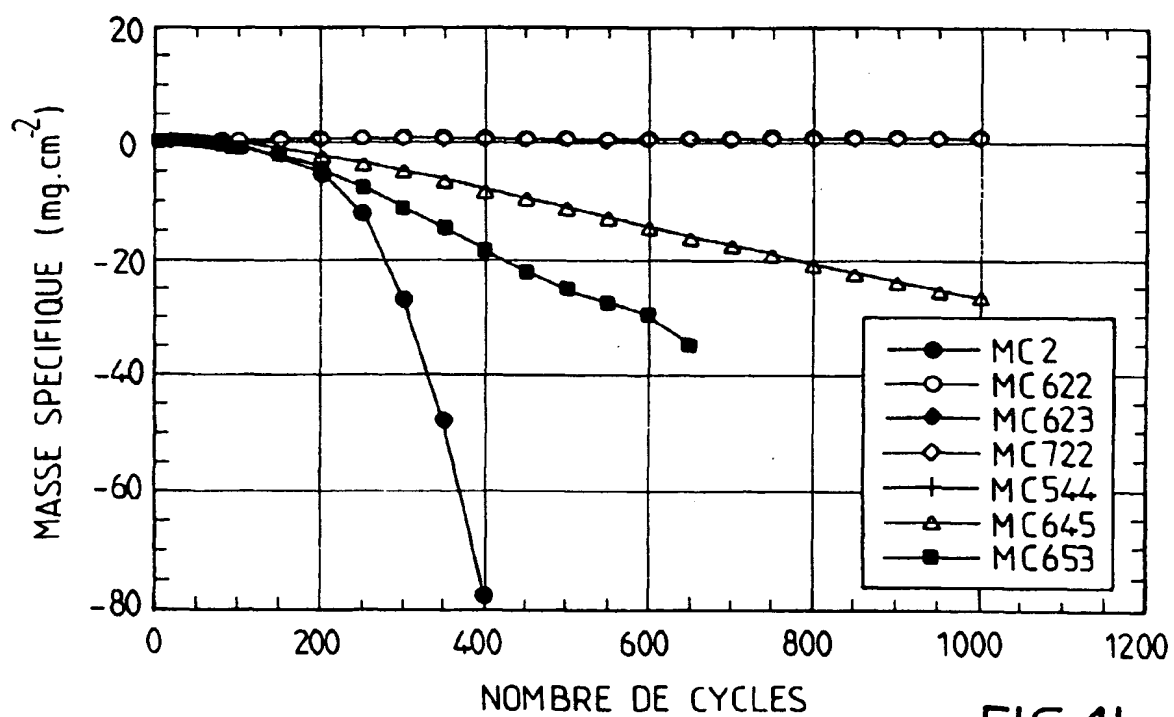


FIG. 1b

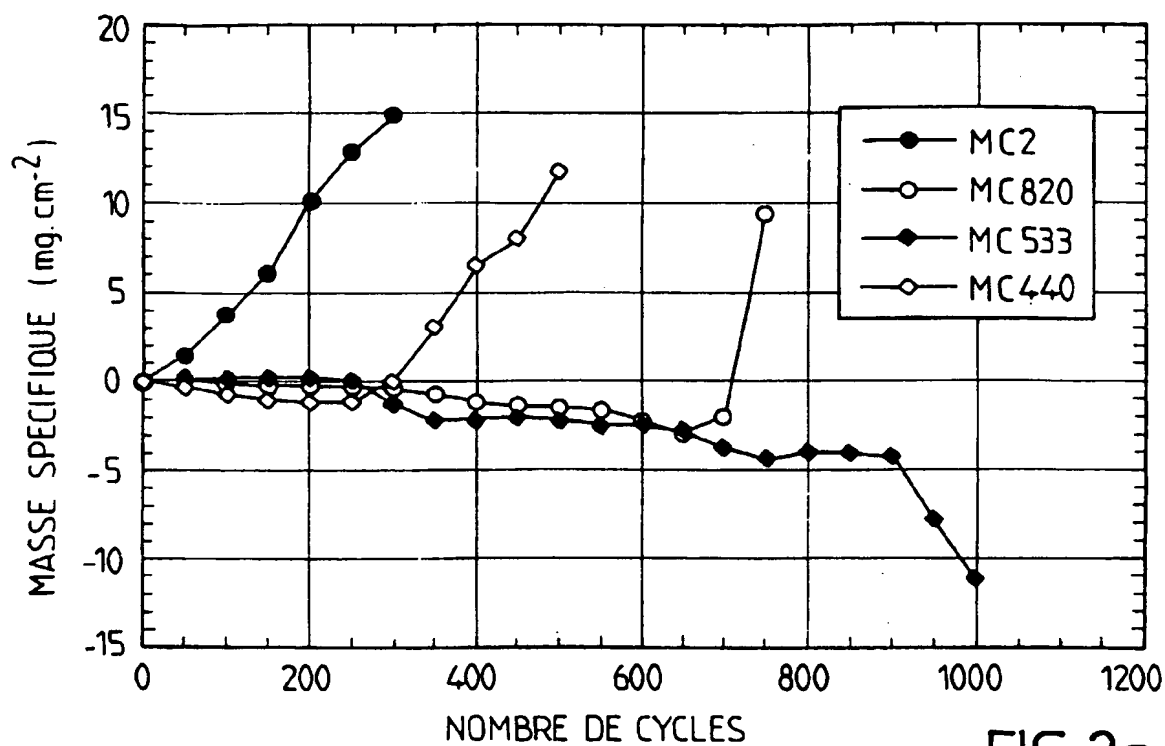


FIG. 2a

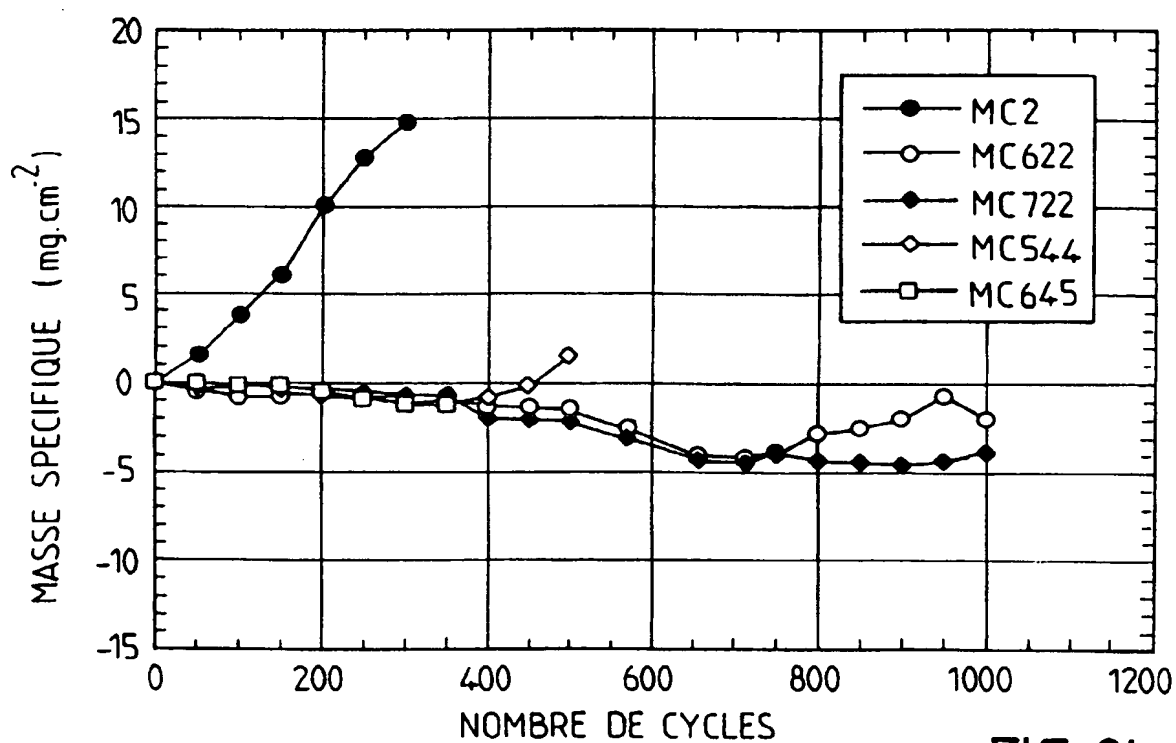


FIG. 2b



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 99 40 1533

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE
D,A	US 5 151 249 A (ROSS EARL W ET AL) 29 septembre 1992 (1992-09-29) * tableau 1 * * colonne 1, ligne 6 - ligne 18 *	1-6	C22C19/05 C30B11/00
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 010, 31 octobre 1996 (1996-10-31) -& JP 08 143995 A (HITACHI LTD), 4 juin 1996 (1996-06-04) * abrégé *	1-6	
A	US 4 781 772 A (BENN RAYMOND C ET AL) 1 novembre 1988 (1988-11-01) * revendication 1 * * tableau 2 *	1-6	
A	EP 0 789 087 A (HITACHI LTD ;HITACHI METALS LTD (JP)) 13 août 1997 (1997-08-13) * tableau 1 * * revendication 1 * * page 2, alinéa 1 *	1-6	
A	WO 95 35396 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 28 décembre 1995 (1995-12-28) * revendications 9,20,4,5,27,34 * * page 11, ligne 22 - page 12, ligne 11 * * page 18, ligne 20 - page 19, ligne 24 * * tableau 3 *	1-6	
D,A	US 4 719 080 A (DUHL DAVID N ET AL) 12 janvier 1988 (1988-01-12) * tableau 1 * * revendication 1 * * colonne 1, alinéa 2 *	1-6	
		-/--	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 20 août 1999	Examineur Vlassi, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.02 (P04C02)



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 99 40 1533

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE
A	EP 0 637 476 A (HITACHI LTD ;TOHOKU ELECTRIC POWER CO (JP)) 8 février 1995 (1995-02-08) * revendications 1,7,8,10 * * exemple 2 *	1-6	
A	US 3 933 483 A (KOMATSU NOBORU ET AL) 20 janvier 1976 (1976-01-20) * revendications 1-9 * * figure 1 * * colonne 2, ligne 56 - colonne 4, ligne 28 *	1-6	
A	US 4 222 794 A (SCHWEIZER FREDERICK A ET AL) 16 septembre 1980 (1980-09-16) * revendications 1,2 * * tableau 1 * * colonne 1, ligne 5 - ligne 13 *	1-6	
D,A	FR 2 643 085 A (ONERA (FR)) 17 août 1990 (1990-08-17) * revendication 1 * * tableaux 1,2 *	1-6	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 20 août 1999	Examineur Vlassi, E
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.92 (P4/C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 1533

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

20-08-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5151249 A	29-09-1992	CA 2029539 A DE 69017625 D DE 69017625 T EP 0434996 A JP 2753148 B JP 5005143 A	30-06-1991 13-04-1995 12-10-1995 03-07-1991 18-05-1998 14-01-1993
JP 08143995 A	04-06-1996	AUCUN	
US 4781772 A	01-11-1988	AT 84577 T CA 1337960 A EP 0330081 A JP 1255636 A JP 1815821 C JP 5017295 B	15-01-1993 23-01-1996 30-08-1989 12-10-1989 18-01-1994 08-03-1993
EP 0789087 A	13-08-1997	JP 9272933 A	21-10-1997
WO 9535396 A	28-12-1995	EP 0774015 A JP 10502416 T US 5783318 A	21-05-1997 03-03-1998 21-07-1998
US 4719080 A	12-01-1988	CA 1251059 A DE 3686525 A EP 0208645 A JP 1808448 C JP 5008263 B JP 61284545 A	14-03-1989 01-10-1992 14-01-1987 10-12-1993 01-02-1993 15-12-1986
EP 0637476 A	08-02-1995	CN 1123874 A JP 7145703 A US 5611670 A	05-06-1996 06-06-1995 18-03-1997
US 3933483 A	20-01-1976	JP 852238 C JP 49029216 A JP 51024450 B	31-03-1977 15-03-1974 24-07-1976
US 4222794 A	16-09-1980	BE 884053 A DE 3023576 A FR 2461016 A GB 2056488 A, B JP 1584715 C JP 2006820 B JP 56009349 A	16-10-1980 22-01-1981 30-01-1981 18-03-1981 31-10-1990 14-02-1990 30-01-1981
FR 2643085 A	17-08-1990	DE 69004115 D	02-12-1993

EPO FORM P4450

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

